

УДК 519.6

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ О ВОССТАНОВЛЕНИИ ПАРАМЕТРОВ ИЗОТЕРМЫ ФРЕЙНДЛИХА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Л.А. Бабич, Е.А. Костерина

Аннотация

Предложены два метода восстановления числовых значений параметров изотермы сорбции Фрейндлиха по экспериментальным данным. Задача отыскания этих значений формулируется как задача отыскания точки минимума функционала. Первый метод отыскания точки минимума основан на использовании оценочной функции, которая построена с применением вероятностных подходов. Кроме того, реализован метод проекции градиента. Решение, найденное первым методом, может служить хорошим начальным приближением для градиентного метода.

Ключевые слова: обработка экспериментальных данных, сорбция, задача оптимального управления.

Введение

Приповерхностный слой грунта является естественной преградой на пути различных загрязнений от поверхности грунта к водоносным слоям. Большое значение при этом имеет способность грунта сорбировать практически все виды загрязнений. При моделировании процессов сорбции в пористой среде чаще всего используются изотермы Лэнгмюра и Фрейндлиха [1, с. 164; 2, с. 222]. Числовые параметры изотерм зависят от свойств грунта и сорбируемого вещества. Данная работа посвящена построению математических методов восстановления по экспериментальным данным числовых значений параметров изотермы Фрейндлиха

$$a(C) = K \cdot C^p, \quad (1)$$

где $a(C)$ – количество сорбированного грунтом вещества, C – концентрация вещества в порах грунта, $K > 0$, $p > 0$ – параметры, зависящие от конкретной пары грунт-вещество.

Предполагается, что проведен следующий эксперимент (рис. 1). Имеется горизонтальная почвенная колонка с образцом почвы. Сначала почва пропитывается чистой водой до полного насыщения. Затем подается раствор некоторого вещества известной концентрации C_0 . Вещество движется по почвенному профилю благодаря механизму диффузии. Часть вещества, проникающего в почвенный образец, сорбируется частицами почвы. Со временем вещество достигает противоположной границы почвенного образца. В ходе эксперимента измеряется концентрация вещества на выходе из колонки.

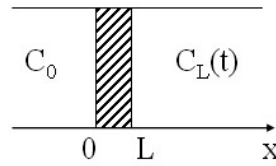


Рис. 1. Схема эксперимента

Предполагается, что поперечное сечение колонки много больше толщины образца, поэтому задачу о распространении вещества в колонке можно считать одномерной.

1. Метод решения прямой задачи

Прямая задача, моделирующая процесс распространения вещества в колонке, была записана в безразмерных переменных. Характерные масштабы задачи составили: 1 см по толщине почвенного образца, 10^{-5} см²/с для коэффициента диффузии, 10^5 с по времени. В качестве характерного масштаба для концентрации была взята концентрация раствора на входе в колонку. После обезразмеривания задача имеет следующий вид:

$$\frac{\partial}{\partial t}(mC + a(C)) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad 0 < x < L, \quad t > 0, \quad (2)$$

$$a(C) = K|C|^p \operatorname{sign} C, \quad (3)$$

$$C = 1, \quad x = 0, \quad t > 0, \quad (4)$$

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} = \lambda C, \quad x = L, \quad t > 0, \quad (5)$$

$$C = 0, \quad 0 \leq x \leq L, \quad t = 0. \quad (6)$$

Здесь C – объемная концентрация вещества, m – пористость, D – коэффициент диффузии, L – толщина почвенного образца. Уравнение (2) есть уравнение баланса массы водорастворимого вещества с учетом процессов диффузии и сорбции [3, с. 175]. На выходе образец омывается потоком интенсивности $\lambda \geq 0$. В момент начала эксперимента примесь в образце отсутствует. Соотношение (1) заменено соотношением (3). Это позволяет не вводить в задаче (2)–(6) дополнительное ограничение на значения искомой функции $C(x, t) \geq 0$ при всех x и t . Заметим, что в случае $C(x, t) \geq 0$ соотношение (3) совпадает с (1).

Задача (2)–(6) была аппроксимирована неявной разностной схемой на равномерной сетке с шагом τ по времени и h по пространственной переменной. На фиксированном временном слое для $p \geq 1$ разностная схема имеет вид:

$$(mC + a(C))_{\bar{T}, i} - DC_{\bar{x}\bar{x}, i} = 0, \quad i = 1, \dots, N-1, \quad (7)$$

$$C_i = 1, \quad i = 0, \quad (8)$$

$$(mC + a(C))_{\bar{i},i} + \frac{2D}{h} C_{\bar{x},i} + \frac{2\lambda}{h} C_i = 0, \quad i = N, \quad (9)$$

где N – число сеточных интервалов по пространственной переменной. Здесь использованы стандартные обозначения разностных производных [4, с. 186].

В случае $p < 1$ была введена новая неизвестная $v(C)$:

$$v(C) = |C|^p \operatorname{sign} C. \quad (10)$$

Тогда C вычисляется по формуле

$$C = \varphi(v) = \begin{cases} v^{1/p}, & v \geq 0, \\ -(-v)^{1/p}, & v < 0, \end{cases} \quad (11)$$

а сеточная задача на временном слое имеет вид:

$$(m\varphi(v) + Kv)_{\bar{i},i} - D(\varphi(v))_{\bar{x},i} = 0, \quad i = 1, \dots, N-1, \quad (12)$$

$$v_i = 1, \quad i = 0, \quad (13)$$

$$(m\varphi(v) + Kv)_{\bar{i},i} + \frac{2D}{h} (\varphi(v))_{\bar{x},i} + \frac{2\lambda}{h} \varphi(v_i) = 0, \quad i = N. \quad (14)$$

Для отыскания решения прямой задачи применялся метод Ньютона, на каждой итерации которого использовался метод прогонки.

2. Метод решения обратной задачи, основанный на использовании оценочной функции

Задачу отыскания K и p , соответствующих экспериментальным данным, можно сформулировать как задачу отыскания точки минимума функционала

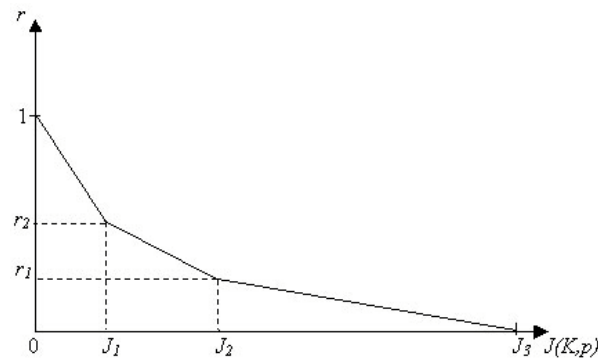
$$J(K, p) = \alpha(t_{\text{obs}}^* - t_{\text{comp}}^*)^2 + \int_{t^*}^T (C_{\text{obs}}(L, t) - C_{\text{comp}}(L, t))^2 dt, \quad (15)$$

где T – длительность эксперимента, $t^* = \min(t_{\text{obs}}^*, t_{\text{comp}}^*)$, t_{obs}^* – наблюдаемое в ходе эксперимента время появления ненулевых концентраций, связанное с точностью используемого метода измерения концентрации, и $C_{\text{obs}}(L, t)$ – значения концентрации на выходе из колонки, t_{comp}^* и $C_{\text{comp}}(L, t)$ – полученные в результате решения задачи (2)–(6) время появления ненулевых концентраций и концентрации на выходе из колонки, α – константа, подлежащая подбору.

Для минимизации функционала (15) был применен следующий подход.

1. Зафиксируем тестовые значения параметров K и p и будем считать эти значения искомыми.

2. Выберем в фазовом пространстве параметров K и p область отыскания истинных значений K и p . Покроем эту область равномерной сеткой.

Рис. 2. Оценочная функция $r(J(K, p))$

3. Выберем значение α , вычислим значение функционала цели в каждой точке сетки в фазовом пространстве и оценим поведение функционала в области отыскания решения. Подберем такое значение α , чтобы точка минимума была единственна и функционал быстро возрастал при удалении от нее по любому направлению.

4. Построим функцию $r(J(K, p))$ (рис. 2) – вероятность того, что значения K и p , подставленные в прямую задачу, доставляют минимум функционалу цели. Идея построения этой кусочно-линейной зависимости заключается в том, чтобы выбрать опорные значения J_1, J_2, J_3 и сопоставить им значения r_1 и r_2 так, чтобы функция $r(J(K, p))$ резко возрастала вокруг искомой пары (K, p) в фазовом пространстве и была практически равна нулю в остальной части области отыскания решения, убывая при удалении от него.

5. Получим приближенные значения \tilde{K} и \tilde{p} истинных значений K и p как математическое ожидание двумерной дискретной случайной величины (K, p) , принимающей значения, соответствующие сетке, построенной в фазовом пространстве, с вероятностью, посчитанной по закону, как описано выше в п. 4:

$$\tilde{K} = \frac{\sum_{i=1}^q K_i r(J(K_i, p_i))}{\sum_{l=1}^q r(J(K_l, p_l))}, \quad \tilde{p} = \frac{\sum_{i=1}^q p_i r(J(K_i, p_i))}{\sum_{l=1}^q r(J(K_l, p_l))}, \quad (16)$$

где q – число точек сетки в фазовом пространстве (K, p) .

6. Зафиксируем выбранное значение коэффициента α функционала цели и конкретный вид функции $r(J(K, p))$, то есть значения J_1, J_2, J_3, r_1, r_2 (рис. 2). Будем считать, что они оптимальны для любой искомой пары истинных значений (K, p) , отличной от тестовой. Для восстановления значений параметров K и p по произвольным имеющимся экспериментальным данным выберем область отыскания этих значений в фазовом пространстве параметров и применим формулы (16).

Вычислительные эксперименты были проведены при $m = 0.2$, $D = 1$, $\lambda = 1$, $h = 0.01$, $N = 100$, $\tau = 0.01$. В качестве тестовых искомых значений параметров были выбраны $K = 2$ и $p = 0.5$. Полученные в результате решения прямой задачи

Табл. 1

Результаты вычислительных экспериментов

Искомые значения параметров		Восстановленные значения параметров	
K	p	\tilde{K}	\tilde{p}
2	0.5	2.03	0.50
1.5	0.2	1.65	0.23
2.5	0.2	2.58	0.20
1.5	0.8	1.60	0.82
2.5	0.8	2.35	0.81

время появления ненулевых концентраций и сами концентрации на выходе из колонки были приняты за экспериментальные данные.

Параметр K может принимать значения от 10^{-6} до 10^2 , а p может быть как больше, так и меньше единицы [5]. В качестве области поиска истинных значений K и p была выбрана область $[1,3] \times [0.05,1]$. Она была покрыта равномерной сеткой с шагом 0.1.

Оптимальным в смысле точности нахождения решения в тестовом случае явилось $\alpha = 0.4$. Для вычисления функционала применялась составная формула трапеций. Оказалось, что для достижения хорошего результата необходимо брать не менее 200 временных слоев (при $\tau = 0.01$).

Оценочная функция $r(J(K, p))$ выбрана так, что J_1 есть среднее арифметическое значений функционала в тех узлах сетки в фазовом пространстве параметров (K, p) , для которых один из параметров отклоняется от истинного значения на 10%, а второй – не более чем на 10% (то есть в узлах, попавших на границу соответствующего прямоугольника). Аналогично, J_2 соответствует отклонению на 20%, а J_3 – отклонению на 50%.

В табл. 1 приведены результаты расчетов для тестовой пары значений $K = 2$ и $p = 0.5$. Подобранные для нее числовое значение параметра $\alpha = 0.4$ и вид оценочной функции применены для восстановления других сочетаний (K, p) .

Были проведены расчеты, когда область поиска значений (K, p) отличалась от $[1,3] \times [0.05,1]$. Наилучшие результаты получаются, если искомая точка (K, p) лежит близко к центру области поиска.

Заметим, что прежде чем был построен функционал (15), рассматривался функционал

$$J(K, p) = \int_0^T \left(C_{\text{obs}}(L, t) - C_{\text{comp}}(L, t) \right)^2 dt. \quad (17)$$

Описанный выше подход давал для него неудовлетворительные результаты. Не удалось построить такую оценочную функцию, которая четко выделяла бы окрестность искомой точки минимума функционала. Поэтому было решено рассматривать функционал (15).

Достоинством описанного метода является его простота, а недостатком – низкая точность отыскания решения. Результат этого метода может служить начальным приближением для других, более точных методов.

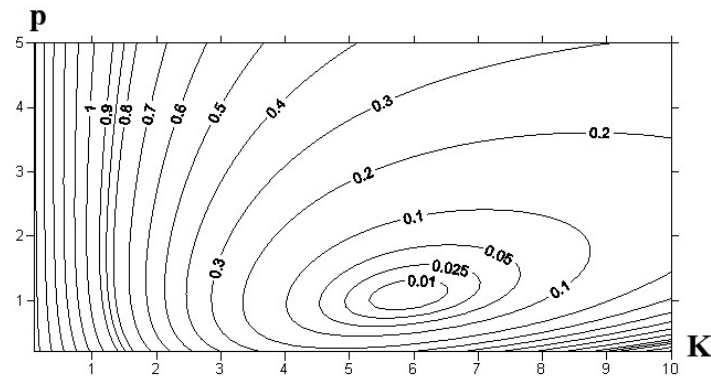


Рис. 3. Линии уровня функционала (17)

Табл. 2

Результаты оценки параметров

	K	p	J_{\min}
Функционал (17)	5.9	1.07	0.002
Функционал (19)	5.9	1.04	0.004

3. Решение обратной задачи градиентным методом

Рассмотрим теперь задачу отыскания K и p , соответствующих экспериментальным данным, как задачу отыскания точки минимума функционала (17).

Для отыскания точки минимума функционала (17) использовался метод проекции градиента [6, с. 72]. Предполагалось, что $K \in [0.1, 10]$ и $p \in [0.2, 5]$.

Вычислительные эксперименты показали, что функционал (17) имеет единственную точку минимума в области поиска решения, если форма кривой $C_{\text{obs}}(t)$ сходна с той, какую можно получить при решении прямой задачи, и если время наблюдения достаточно велико. При больших временах наблюдения распределение концентрации в колонке становится стационарным. Важно брать такие экспериментальные данные, в которых достигается и наблюдается это стационарное значение концентрации на выходе. Функционал будет слабоовражным, если одно из значений (но не оба) K или p близко к нулю. В остальных случаях функционал не будет овражным.

Чтобы проиллюстрировать сказанное выше, рассмотрим тестовую зависимость

$$C_{\text{obs}}(t) = t^2 / (5 + t^2). \quad (18)$$

Для нее линии уровня функционала (17) при $T = 10$ имеют вид, представленный на рис. 3.

Хотя истинные значения параметров K и p , соответствующие зависимости (18), неизвестны, на рис. 3 можно видеть, что ожидаются $K \approx 6$ и $p \approx 1$. Результат работы алгоритма можно видеть в табл. 2.

Была проверена устойчивость метода к изменению сеточных шагов h и τ .

Кроме функционала (17) был рассмотрен функционал (19), который более полно учитывает динамику изменения концентраций на выходе из колонки:

$$J(K, p) = \int_0^T \left(C_{\text{obs}}(t) - C_{\text{comp}}(L, t) \right)^2 + \left(\frac{dC_{\text{obs}}(t)}{dt} - \frac{dC_{\text{comp}}(L, t)}{dt} \right)^2 dt. \quad (19)$$

Ожидалось, что он обладает лучшими свойствами и позволит получить более точные результаты. Однако свойства двух функционалов существенно не различаются в окрестности точки минимума.

В табл. 2 показаны восстановленные значения параметров K и p , а также соответствующие им значения функционалов (17) и (19) при использовании зависимости (18) и тестовых значениях параметров: $m = 0.2$, $D = 1$, $L = 1$, $\lambda = 0$, $h = 0.01$, $T = 10$, $\tau = 0.01$. Выход из итерационного процесса осуществлялся при отличии значений функционала цели на двух соседних итерациях менее чем на $\varepsilon = 10^{-6}$.

Заключение

Предложены два метода восстановления параметров изотермы сорбции Фрейндлиха по экспериментальным данным, которые могут быть использованы по отдельности или в комбинации. Так, хотя при проведении тестовых расчетов градиентный метод быстро сходил к приближенному решению с любого начального приближения, в общем случае в качестве начального приближения имеет смысл брать оценки (16).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-01-00499).

Summary

L.A. Babich, E.A. Kosterina. Solution of the Inverse Problem of Freundlich Isotherm Parameters Determination Using Experimental Data.

Two methods of determining numerical values for Freundlich isotherm parameters using experimental data are proposed. The problem is formulated as that of minimizing the corresponding functional. First method of minimizing the functional uses an estimation function. That function is constructed on the basis of statistical principles. Second method is gradient projection method realization. The result of the first method can be used as an initial approximation for the gradient method.

Key words: experimental data processing, adsorption, optimal control problem.

Литература

1. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия 1984. – 368 с.
2. Hölting D. Hydrogeologie. – Stuttgart: Enke, 1996. – 441 S.
3. Баренблатт Г.И., Ентов В.М., Рыжик В.М. Движение жидкостей и газов в природных пластах. – М.: Недра, 1984. – 211 с.
4. Самарский А.А., Гулин А.В. Численные методы. – М.: Наука, 1989. – 432 с.

5. *Babu B.V., Ramakrishna V.* Modeling of adsorption isotherm constants using regression analysis and neural networks // Proc. of 2nd Intern. Conf. on Water Quality Management, Paper No II-1. – New Dehli, 2003. – P. II-1–II-11.
6. *Васильев Ф.П.* Лекции по методам решения экстремальных задач. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974. – 275 с.

Поступила в редакцию
09.06.08

Бабич Людмила Анатольевна – аспирант кафедры моделирования экологических систем Казанского государственного университета.

Костерина Екатерина Александровна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры моделирования экологических систем Казанского государственного университета.

E-mail: *Ekaterina.Kosterina@ksu.ru*